МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.401–
2018

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ
Методика измерений титриметрическим методом с нитратом свинца

Ростов-на-Дону
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Е.С. Килейнова (ответственный исполнитель), И.А. Рязанцева

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 23.07.2018 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 07.09.2018

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 11.09.2018

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 26.09.2018 № 404

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации методики измерений № 401.RA.RU.311345–2018 от 05.06.2018

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 19.09.2018 за номером РД 52.24.401–2018

7 ВЗАМЕН РД 52.24.401-2006 «Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с нитратом свинца»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2029 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2018
Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки и регенерации катионита в H^+-форме 5
4.4 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки активного угля 5
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Требования к условиям измерений 6
9 Подготовка к выполнению измерений 6
9.1 Отбор и хранение проб 6
9.2 Приготовление растворов 7
9.3 Установление точной молярной концентрации раствора нитрата свинца 9
10 Порядок выполнения измерений 10
11 Обработка результатов измерений 12
12 Оформление результатов измерений 13
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 13
13.1 Общие положения 13
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 14
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 14
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 16
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 17
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора сульфатов АР-SO_4^{2-} для установления молярной концентрации раствора нитрата свинца и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов титриметрическим методом 18
Приложение Б (обязательное) Подготовка и регенерация катионита в H^+-форме 21
Приложение В (обязательное) Подготовка активного угля 23

Введение

Сульфат-ионы являются важнейшим компонентом химического состава поверхностных и подземных вод. В маломинерализованных водах сульфаты находятся преимущественно в ионной форме. При увеличении минерализации они склонны к образованию ассоциированных нейтральных ионных пар типа $CaSO_4$, $MgSO_4$.

В поверхностные воды сульфаты поступают главным образом за счет процессов химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса и ангидрита, а также окисления сульфидных минералов и серы. Значительные количества сульфатов поступают в водные объекты в процессе отмирания организмов и окисления веществ растительного и животного происхождения, а также с промышленными и бытовыми сточными водами.

Содержание сульфатов в незагрязненных речных водах и водах пресных озер зависит от их географического расположения и обычно находится в пределах от 5 до 500 мг/дм^3, в дождевых водах - от 1 до 10 мг/дм^3. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно более высоких значений массовой концентрации. В целом же оно ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости $2{,}5 \cdot 10^{-5}$). Внутригодовые изменения концентрации сульфатов в поверхностных водах суши связаны, в основном, с особенностями гидрологического режима водного объекта.

Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды. Жесткие требования в отношении концентрации сульфатов предъявляются и к воде, питающей паросиловые установки, поскольку в присутствии кальция сульфаты образуют прочную накипь.

Содержание сульфатов в природных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для водных объектов рыбохозяйственного значения составляет 100 мг/дм^3, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 500 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ Методика измерений титриметрическим методом с нитратом свинца

Дата введения – 2019–10–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 30 до 5000 мг/дм^3 титриметрическим методом с нитратом свинца.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РД 52.24.395-2017 Жесткость воды. Методика измерений титриметрическим методом с трилоном Б

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А), Б.1 (приложение Б), В.1 (приложение В).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- национальных стандартов - в информационной системе общего пользования - на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году;

- нормативных документов Росгидромета по РД 52.18.5 и дополнений к нему - ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов (ИУНД).

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 30 до 5000 включ.	1+0,010·X	2+0,036·X	1+0,026·X	4+0,074·X

Предел обнаружения сульфатов титриметрическим методом с нитратом свинца составляет 10 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-ионов ГСО 7480-98 (далее – ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.4 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 $см^3$ – 1 шт., 200 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 2 шт.

4.1.5 Бюретка 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 5 $см^3$ – 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 и 3 исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 3 шт., 2 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 2 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 2 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Пробирки конические исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ – 2 шт.

4.1.10 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ – 6 шт., 250 $см^3$ – 6 шт.

4.1.11 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 4 шт., 75 мм – 4 шт.

4.1.12 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

4.1.13 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.14 Ступка № 3 или № 4 по ГОСТ 9147-80.

4.1.15 Пестик № 1 или № 2 по ГОСТ 9147-80.

4.1.16 Капельница исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$.

4.1.17 Посуда стеклянная (в том числе из темного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 $дм^3$.

4.1.18 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 $дм^3$.

4.1.19 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.21 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.22 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Свинец азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236-77, х.ч.

4.2.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.4 Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

4.2.5 Дитизон по ТУ 6-09-07-1684-89, ч.д.а.

4.2.6 Бензойная кислота по ГОСТ 10521-78, ч.д.а.

4.2.7 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878-2013 любого сорта или ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч. или изопропиловый спирт по ТУ 2632-181-44493179-2014, х.ч.

4.2.8 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.9 Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

4.2.10 Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

4.2.11 Метиловый оранжевый индикатор по ТУ 6-09-5171-84, ч.д.а.

4.2.12 Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

4.2.13 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

4.2.14 Эриохром черный Т по ТУ 6-09-1760-87, ч.д.а.

4.2.15 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.16 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81 (для эксикатора), ч.

4.2.17 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» и «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

4.2.18 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1029-89 или другого типа с равноценными характеристиками.

4.2.19 Универсальная индикаторная бумага (pH от 0 до 12) по ТУ 2642-054-23050963-2008.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки и регенерации катионита в H^+-форме

4.3.1 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 $см^3$.

4.3.2 Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 или 3 с пористой пластиной диаметром 60 или 90 мм (класс фильтра ПОР 250 или ПОР 500) по ГОСТ 25336-82 или воронка Бюхнера № 2 или № 3 по ГОСТ 9147-80.

4.3.3 Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 или 2000 $см^3$.

4.3.4 Штатив лабораторный любого типа.

4.3.5 Склянка для хранения отработанного катионита вместимостью 0,25 $дм^3$.

4.3.6 Катионит сильнокислотный КУ-2-8чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

4.3.7 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

4.4 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки активного угля

4.4.1 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.4.2 Колба коническая Кн исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 $см^3$.

4.4.3 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 $см^3$.

4.4.4 Колонка хроматографическая диаметром от 1,5 до 2,0 см и длиной от 25 до 30 см.

4.4.5 Стекло часовое.

4.4.6 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации сульфатов титриметрическим методом основано на образовании труднорастворимого сульфата свинца при прибавлении раствора нитрата свинца к анализируемой воде. После практически полного осаждения сульфатов избыток ионов свинца реагирует с индикатором (дитизоном) с образованием комплексного соединения. При этом окраска раствора изменяется из сине-зеленой в красно-фиолетовую.

Для уменьшения растворимости осадка сульфата свинца в реакционную смесь (анализируемую пробу) добавляют органический растворитель, смешивающийся с водой.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С ..... 22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... .от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более 80;
- напряжение в сети, В ..... 220 ± 22;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ..... 50 ± 1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения сульфатов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 31861. Пробы помещают в стеклянную или пластиковую посуду. Пробы, содержащие взвешенные вещества, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента», отбрасывая первую порцию фильтрата.

Пробы хранят в холодильнике при температуре от 2 °С до 5 °С. Анализ проб очищенных сточных и загрязненных природных вод рекомендуется

выполнять не позднее 7 сут после отбора. Если в воде присутствуют значительные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнять не позднее 1 сут после отбора проб. Объем отбираемой пробы не менее 100 $см^3$.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Раствор нитрата свинца с молярной концентрацией $c(1/2Pb(NO_3)_2)$, равной 0,02 моль/$дм^3$

В мерной колбе вместимостью 500 $см^3$ растворяют 1,66 г нитрата свинца в 450 $см^3$ дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 6 мес.

Точную молярную концентрацию раствора устанавливают титрованием аттестованного раствора сульфатов не реже 1 раза в месяц.

9.2.2 Аттестованный раствор сульфатов с массовой концентрацией 250,0 мг/$дм^3$

Аттестованный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией сульфат-ионов 10,0 мг/$см^3$.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую коническую пробирку. Отбирают 5,0 $см^3$ образца с помощью сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$. Добавляют от 0,15 до 0,20 $см^3$ раствора азотной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$, доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Величина pH полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге должна быть около 4. Массовая концентрация сульфатов в полученном растворе составляет 250,0 мг/$дм^3$.

Если концентрация сульфат-ионов в ГСО не равна точно 10,0 мг/$см^3$, рассчитывают массовую концентрацию сульфатов в аттестованном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО. Раствор хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор сульфатов, приготовленный из сульфата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

9.2.3 Индикатор

В фарфоровой ступке растирают 0,1 г дитизона с 5 г бензойной кислоты. Хранят в темной, плотно закрытой склянке не более 1 мес.

9.2.4 Раствор метилового оранжевого, 0,1%-ный

Растворяют 50 мг метилового оранжевого в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла до изменения цвета или помутнения.

9.2.5 Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$

Растворяют 1,4 $см^3$ концентрированной азотной кислоты в 200 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.6 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/$дм^3$

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 3 мес.

9.2.7 Аммонийно-аммиачный буферный раствор

В мерной колбе вместимостью 500 $см^3$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды 7,0 г хлорида аммония и добавляют 75 $см^3$ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

9.2.8 Индикатор эриохром черный Т

В ступке тщательно растирают 0,5 г эриохрома черного Т с 50 г хлорида натрия. Срок хранения в склянке из темного стекла не более 6 мес.

9.2.9 Подготовка катионита в H^+-форме

Подготовка и регенерация катионита приведены в приложении Б.

9.2.10 Раствор хлорида бария, 5 %-ный

Растворяют 6 г хлорида бария в 90 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.11 Суспензия гидроксида алюминия

Растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов в 500 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 $дм^3$, нагревают раствор до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 $см^3$ аммиа-

ка водного. Дают смеси отстояться в течение 1 ч, а затем промывают несколько раз дистиллированной водой, декантируя жидкость над осадком. Последняя промывная вода не должна давать положительной качественной реакции на сульфаты. Для этого к 5 $см^3$ промывной воды приливают 0,5 $см^3$ раствора хлорида бария, 5 %-ого. Помутнение свидетельствует о присутствии сульфатов в промывной воде.

Полученную суспензию хранят под слоем воды в защищенном от света месте не более 3 мес.

9.2.12 Активный уголь

Подготовку к работе и регенерацию активного угля осуществляют в соответствии с приложением В.

9.3 Установление точной молярной концентрации раствора нитрата свинца

9.3.1 Для установления точной молярной концентрации нитрата свинца, $c(1/2Pb(NO_3)_2)$, в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ с помощью пипетки с одной отметкой помещают 10,0 $см^3$ аттестованного раствора сульфатов с массовой концентрацией 250,0 $мг/дм^3$, добавляют мерным цилиндром 30 $см^3$ этилового спирта (при отсутствии спирта – ацетон или изопропиловый спирт) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет.

Пробу титруют раствором нитрата свинца с молярной концентрацией 0,02 $моль/дм^3$ при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую, не исчезающую при стоянии. Вблизи конечной точки титрования (титруемый раствор становится синевато-фиолетовым) раствор нитрата свинца следует прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая титруемую пробу до тех пор, пока не появится устойчивая красно-фиолетовая окраска, не переходящая в синеватую. Повторяют титрование и, при отсутствии расхождения в объемах нитрата свинца более 0,02 $см^3$, *за результат титрования принимают* среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,02 $см^3$.

9.3.2 Молярную концентрацию раствора нитрата свинца $c(1/2Pb(NO_3)_2)$, $моль/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$c\left(1/2Pb\left(NO_3\right)_2\right)=\frac{C_{AP}\cdot V}{48{,}03\cdot 1000\cdot V_1} \qquad (1)$$

где $C_{АР}$ □ массовая концентрация аттестованного раствора сульфатов, мг/дм^3;

V □ объем аттестованного раствора сульфатов, см^3;

48,03 □ молярная масса сульфат-иона (1/2 SO_4^{2-}), г/моль;

$\overline{V_1}$ – среднее арифметическое значение объёма раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование раствора сульфатов, см^3.

Рассчитанное значение молярной концентрации раствора нитрата свинца округляют и записывают таким образом, чтобы оно содержало четыре значащие цифры.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнению измерений массовой концентрации сульфатов мешают катионы металлов, реагирующие с индикатором, в том числе кальций и магний. Для их удаления пробу следует предварительно обработать катионитом. Катионит в H^+-форме непосредственно перед выполнением измерений отфильтровывают на воронке через неплотный бумажный фильтр. От 5 до 10 г влажного катионита (в зависимости от величины жесткости анализируемой воды) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и ополаскивают 20 см^3 анализируемой воды. Затем вносят в колбу с катионитом от 50 до 70 см^3 анализируемой воды и выдерживают в течение 10 мин, периодически встряхивая колбу.

Примечание – Допускается проводить промывание катионита 20 см^3 анализируемой воды прямо в воронке, до перенесения его в коническую колбу для титрования.

Дают катиониту осесть, затем отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 воды и помещают ее в стакан вместимостью 50 см^3. Добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого. Если раствор приобретает красную окраску (pH менее 3), градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 добавляют по одной капле раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм^3, до перехода окраски в желтовато-оранжевую (pH около 4). Отмечают количество добавленного раствора гидроксида натрия.

Отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 катионированной воды, помещают ее в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют столько же раствора гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте. Приливают мерным цилиндром 30 см^3 этилового спирта (или ацетона или изопропилового спирта) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет.

Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую. Вблизи конечной точки титрования (титруемый раствор становится синевато-фиолетовым) раствор нитрата свинца следует прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая титруемую пробу, до тех пор, пока не появится устойчивая красно-фиолетовая окраска, не переходящая в синеватую.

Титрование повторяют и, если расхождение между единичными результатами параллельных титрований не превышает предела повторяемости (см. 13.2), за результат принимают их среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

10.2 Если массовая концентрация сульфатов в анализируемой пробе воды превышает 300 мг/дм^3, то проводят повторное титрование воды после соответствующего разбавления пробы. Для разбавления с помощью градуированных пипеток отбирают аликвоту катионированной воды от 1 см^3 до 5 см^3 и добавляют дистиллированную воду до 10 см^3. Аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы в ней содержалось не менее 1,5 мг сульфатов. Проверку pH и доведение его до требуемого значения с помощью раствора гидроксида натрия, 0,1 моль/дм^3, в этом случае следует также выполнять для аналогично разбавленной пробы.

При достаточно высоком значении жесткости анализируемой воды 10 г катионита может быть не достаточно для удаления из нее ионов кальция и магния. Для проверки стадии катионирования допускается проводить контроль полноты обработки катионитом, используя реактивы по РД 52.24.395. Для этого отбирают около 2 см^3 катионированной воды в коническую пробирку, добавляют 0,5 см^3 аммонийно-аммиачного буферного раствора и около 10 мг индикатора эриохрома черного Т. Если раствор приобрел голубую (синюю) окраску, то удаление ионов, мешающих определению, считают полным и катионита для данной аликвоты пробы воды достаточно. В случае приобретения раствором винно-красной окраски или появления остаточного красного оттенка, катионирование пробы воды следует проводить после ее разбавления.

Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают аликвоту от 5 до 50 см^3 исходной пробы воды, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой, перемешивают и далее выполняют измерения согласно 10.1.

Рекомендуемые объемы аликвот проб воды $V_{ал}$ при разбавлении в мерной колбе вместимостью 100 см^3 в зависимости от концентраций сульфатов составляют:

- от 300 до 600 мг/дм^3 включ., см^3.....50;
- св. 600 до 1200 (или 1500) мг/дм^3 включ., см^3 .....25 (20);
- св. 1200 до 3000 мг/дм^3 включ., см^3.. .....10;
- св. 3000 до 5000 мг/дм^3 включ., см^3.....5.

10.3 Если окраска анализируемой воды затрудняет установление конечной точки титрования, устранить ее можно одним из следующих способов с применением активного угля или гидроксида алюминия. Устранение окраски воды проводится до стадии обработки катионитом согласно 10.1.

При наличии хроматографической колонки (см. 4.4.4) ее заполняют подготовленным по приложению В активным углем. Анализируемую во-

ду медленно пропускают через колонку с активным углем, при этом первые от 30 до 40 см^3 воды, прошедшей через колонку, следует отбросить.

В случае отсутствия хроматографической колонки (или неэффективности процедуры сорбции активным углем) проводят обработку анализируемой воды с помощью суспензии гидроксида алюминия (см. 9.2.11). Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 100 см^3 анализируемой воды, приливают 3 см^3 суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», промытый дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата объёмом 25 см^3 следует отбросить.

Выполнению измерений массовой концентрации сульфатов не мешает присутствие фосфатов до 5 мг/дм^3.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{48{,}03 \cdot V_1 \cdot c(1/2Pb(NO_3)_2) \cdot 1000}{V_{пр}}, \qquad (2)$$

где 48,03 – масса моля сульфат-иона, г/моль;

V_1 – объём раствора нитрата свинца, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см^3;

$c(1/2Pb(NO_3)_2)$ – молярная концентрация раствора нитрата свинца, моль/дм^3;

1000 – коэффициент пересчета, мг/г;

$V_{пр}$ – объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см^3.

Если для анализа проводили разбавление пробы воды по 10.2, то массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{48{,}03 \cdot V_1 \cdot c(1/2Pb(NO_3)_2) \cdot 1000}{V_{пр}} \cdot \frac{100}{V_{ал}}. \qquad (3)$$

11.2 Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление - умножить результат на коэффициент 1,03.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (P = 0,95)}, \quad (4)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r_n ($2{,}77 \cdot \sigma_r$), мг/дм^3; при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации сульфатов, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \text{ (P=0,95) при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (5)$$

где $\pm\ \Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры кон-

троля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют анализ в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации сульфатов в пробе, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм^3 (см.таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r_п. \quad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости, поступают в соответствии ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб применяют, если массовая концентрация сульфатов в рабочей пробе превышает 100 мг/дм^3. В противном случае используют метод добавок, приведенный в 13.4.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $К$.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X}'' + \left(\frac{100}{V} - 1\right) \cdot \overline{X}' - \overline{X} - C_д, \quad (9)$$

где $\overline{X}''$ – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, мг/дм^3;

$\overline{X}$ – результат измерения массовой концентрации сульфатов в *рабочей пробе*, мг/дм^3;

$C_д$ – концентрация добавки, мг/дм^3.

13.3.4 Норматив контроля K, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{лх''}^2 + \left(\frac{100}{V} - 1\right)^2 \Delta_{лх'}^2 + \Delta_{лх}^2}, \quad (10)$$

где $\Delta_{лх''}$ ($\Delta_{лх'}$, $\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие концентрации сульфатов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх''} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х''}$, $\Delta_{лх'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х}$, где $\Delta_{х''}$ ($\Delta_{х'}$, $\Delta_{х}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, соответствующие концентрации сульфатов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм^3.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| K_к | \le K, \quad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_{к_1}$ с нормативом контроля K_1.

13.4.2 Результат контрольной процедуры $K_{к_1}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_{к_1} = X''' - X - C_д, \quad (12)$$

где X''' – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X – результат измерения массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/дм^3;

$C_д$ – концентрация добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля погрешности K_1, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{\Delta^2_{лх'''} + \Delta^2_{лх}}, \quad (13)$$

где $\Delta_{лх'''}$, ($\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в пробе с добавкой (рабочей пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'''}=0{,}84\cdot\Delta_{х'''}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$, где $\Delta_{х'''}, \Delta_{х}$ – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие концентрации сульфатов в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно, мг/дм^3.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{к_1}| \le K_1, \quad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R \ , \qquad (15)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика
приготовления аттестованного раствора сульфатов АР-SO_4^{2-} для установления молярной концентрации раствора нитрата свинца и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов титриметрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора сульфатов, предназначенного для установления точной молярной концентрации растворов нитрата свинца и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов в природных и очищенных сточных водах титриметрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе АР-SO_4^{2-} составляет 250,0 мг/дм^3.

А.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе АР-SO_4^{2-} составляют ± 2,8 мг/дм^3 (P=0,95).

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

А.3.2 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3.

А.3.3 Пипетка градуированная 2-го класса точности типа 1 исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 см^3.

А.3.4 Цилиндр мерный исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см^3.

А.3.5 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см^3.

А.3.6 Стаканчик для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.7 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-86 диаметром 56 мм.

А.3.8 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.9 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

А.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

А.4.1 Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99,0 %.

А.4.2 Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

А.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР-SO_4^{2-}

На весах специального класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,227 г сульфата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в 400 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют от 0,7 до 0,9 $см^3$ раствора соляной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$, и перемешивают. По универсальной индикаторной бумаге pH полученного раствора должен быть около 4. Доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и вновь перемешивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сульфатов 250,0 мг/$дм^3$.

Для приготовления раствора азотной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$, растворяют 1,4 $см^3$ концентрированной азотной кислоты в 200 $см^3$ дистиллированной воды.

При отборе навески сульфата калия, отличной от значения 0,227 г, концентрации и погрешности аттестованного раствора АР-SO_4^{2-} рассчитывают по А.6.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-SO_4^{2-}

Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов $C_{АР}$, мг/$дм^3$, рассчитывают по формуле

$$C_{АР} = \frac{1000 \cdot m \cdot 96{,}06 \cdot 1000}{V \cdot 174{,}25}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески сульфата калия, г;

96,06 и 174,25 – молярная масса сульфат-иона и сульфата калия, соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

1000 – коэффициент пересчета, мг/г.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации сульфатов в растворе АР-SO_4^{2-} $\Delta_{АР}$, мг/$дм^3$, проводится по формуле

$$\Delta_{АР} = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве (K_2SO_4), приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

Погрешность установления массовой концентрации сульфатов в растворе АР-SO_4^{2-} равна

$$\Delta_{АР} = 250{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{99}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}227}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2} = 2{,}8 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованный раствор может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации сульфатов, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР-SO_4^{2-} хранят в склянке с притертой стеклянной или пластиковой пробкой при комнатной температуре не более 6 мес.

Приложение Б
(обязательное)

Подготовка и регенерация катионита в H^+-форме

Б.1 Дополнительное оборудование и реактивы

Б.1.1 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 $см^3$.

Б.1.2 Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 или 3 с пористой пластиной диаметром 60 или 90 мм (класс фильтра ПОР 250 или ПОР 500) по ГОСТ 25336-82 или воронка Бюхнера № 2 или № 3 по ГОСТ 9147-80.

Б.1.3 Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 или 2000 $см^3$.

Б.1.4 Штатив лабораторный любого типа.

Б.1.5 Склянка для хранения отработанного катионита вместимостью 0,25 $дм^3$.

Б.1.6 Катионит сильнокислотный КУ-2-8чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

Б.1.7 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

Б.1.8 Универсальная индикаторная бумага (pH от 0 до 12) по ТУ 2642-054-23050963-2008.

Б.2 Приготовление растворов

Б.2.1 Насыщенный раствор хлорида натрия

Растворяют 70 г хлорида натрия в 200 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранению не подлежит.

Б.2.2 Раствор хлорида натрия, 0,010 моль/$дм^3$

Взвешивают 0,0585 г хлорида натрия на весах специального класса точности и растворяют его в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Раствор хранению не подлежит.

Б.2.3 Раствор соляной кислоты, 4 моль/$дм^3$

Растворяют 170 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в 330 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде не ограничен.

Б.2.4 Раствор соляной кислоты, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 84 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в 920 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде не ограничен.

Б.2.5 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 960 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

Б.3 Подготовка и регенерация катионита в H^+-форме

Замачивают 60 г сухого катионита на 2 сут в насыщенном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде. Через 2 сут сливают раствор хлорида натрия, промывают катионит три раза дистиллированной водой и на сутки заливают его раствором соляной кислоты, 4 моль/дм^3. Окрасившийся раствор сливают и снова повторяют обработку катионита раствором соляной кислоты, 4 моль/дм^3, до тех пор, пока он перестанет окрашиваться в желтый цвет.

Промывают катионит три раза дистиллированной водой, помещают его в фильтрующую воронку с пористой пластиной (или воронку Бюхнера), соединенную с колбой Бунзена, и последовательно промывают раствором гидроксида натрия, 1 моль/дм^3, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты, 1 моль/дм^3, и снова водой. Объем жидкости при каждой обработке должен составлять около 100 см^3. Промывание катионита дистиллированной водой осуществляют под небольшим разрежением.

Проводят от 8 до 10 циклов обработки катионита. После последней обработки кислотой катионит отмывают дистиллированной водой до pH 6 по универсальной индикаторной бумаге. Хранят катионит под слоем дистиллированной воды в герметично закрытой склянке.

Отработанный катионит собирают в отдельную склянку и периодически регенерируют. Для этого переносят катионит в стакан, сливают лишнюю воду и обрабатывают катионит раствором соляной кислоты, 4 моль/дм^3, (объем его должен примерно в 5 раз превышать объем катионита), при этом перемешивают катионит стеклянной палочкой несколько раз в течение 10 мин. Раствор соляной кислоты сливают и катионит отмывают декантацией дистиллированной водой до pH 6.

Катионит (как сухой, так и влажный) со временем стареет и теряет ионообменные свойства. Для проверки пригодности катионита готовят раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/дм^3. Две порции влажного катионита в H^+-форме массой около 10 г помещают в две конические колбы вместимостью 250 см^3, одну ополаскивают 20 см^3 дистиллированной воды, другую таким же объемом раствора хлорида натрия, 0,010 моль/дм^3, затем в каждую колбу помещают по 70 см^3 дистиллированной воды и раствора хлорида натрия соответственно и выдерживают в течение 15 мин, периодически встряхивая колбы. После этого измеряют pH катионированной воды в обеих колбах с помощью pH-метра или по универсальной индикаторной бумаге. За счет замещения ионов натрия в растворе на ионы водорода при выдерживании раствора хлорида натрия с катионитом, значение pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в значениях кислотности должна составлять от 2,5 до 3,0 единиц pH.

Приложение В
(обязательное)

Подготовка активного угля

В.1 Дополнительное оборудование и реактивы

В.1.1 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

В.1.2 Колба коническая Кн исполнения 2,ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 $см^3$.

В.1.3 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 $см^3$.

В.1.4 Колонка хроматографическая диаметром от 1,5 до 2,0 см и длиной от 25 до 30 см.

В.1.5 Стекло часовое.

В.1.6 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

В.2 Приготовление растворов

В.2.1 Раствор соляной кислоты, 4 моль/$дм^3$

Растворяют 170 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в 330 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде не ограничен.

В.2.2 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 480 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

В.2.3 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 3 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

В.3 Подготовка активного угля

Активный уголь помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ (слой угля должен быть не более 1/3 высоты колбы), добавляют 150 $см^3$ раствора соляной кислоты, 4 моль/$дм^3$, и кипятят не менее 2 ч, накрыв колбу часовым стеклом. Если раствор кислоты окрашивается, то его сливают и повторяют процедуру до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до значения pH, соответствующего pH дистиллированной воды, по универсальной индикаторной бумаге. Воду сливают, добавляют 150 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$, и выдерживают не менее 10 ч. Если появляется окраска, раствор гидроксида натрия сливают и процедуру повторяют до тех пор, пока он не останется бесцветным.

Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге Хранят в склянке под слоем дистиллированной воды не более 6 мес.

После пропускания каждой пробы воды уголь в колонке регенерируют промыванием 0,4 %-ным раствором гидроксида натрия до исчезновения окраски последнего, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Ключевые слова: сульфаты, природная вода, нитрат свинца, массовая концентрация, методика измерений, титриметрический метод

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 401.RA.RU.311345-2018

Методика измерений массовой концентрации сульфатов в водах титриметрическим методом с нитратом свинца,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону

и регламентированная РД 52.24.401-2018 «Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика измерений титриметрическим методом с нитратом свинца» на 29 с.,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 05.06.2018

Приложение
к свидетельству № 401.RA.RU.311345-2018
об аттестации методики измерений массовой концентрации сульфатов в водах титриметрическим методом с нитратом свинца

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 30 до 5000 включ.	1+0,010·X	2+0,036·X	1+0,026·X	4+0,074·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории) R, мг/дм^3
От 30 до 5000 включ.	3+0,03·X	6+0,10·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.401-2018.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод,
канд. хим. наук — Ю.А. Андреев

gost.e-ecolog.ru